

Japanese Patent Publication No. 62(1987)-44989

Laid-Open Date: February 26, 1987

Japanese Patent Application No. 60(1985)-185331

Filing date: 1985-8-22

Inventor(s): NUNOMURA KEIJI; KOYAMA NOBUYOSHI

Applicant(s):: NIPPON ELECTRIC CO

IPC Classification: H05B33/22

Title: THIN FILM EL ELEMENT

#### Concise Explanation

JP-A 62-44989 discloses that:

In an EL device comprising a lower insulator layer in the form of a thin film of Ti-containing oxide such as  $\text{PbTiO}_3$  formed by coating and firing a precursor solution, and a light emitting layer of  $\text{ZnS:Mn}$  or the like formed directly thereon, any deterioration associated with heat treatment and long-term operation is presumably caused by diffusion reaction of certain ions. What has diffused is presumably residues (such as C and C-H groups) and impurities left after pyrolytic reaction of organometallic in the insulator layer, or free ions of Ti, Pb, etc., or Zn from the light emitting layer. Then, according to the invention, an intervening layer is formed between the lower insulator layer and the light emitting layer for preventing diffusion. The intervening layer is preferably made of oxides and nitrides such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_5$  and Si-N. Since increasing the thickness of the intervening layer compromises the advantages of the high permittivity Ti-containing oxide thin film serving as the insulator layer, the intervening layer should not be unnecessarily thick. The preferred thickness is about 0.01 to 0.1 micron although it varies with a particular material used. The presence of the intervening layer eliminates blackening by heat treatment at high temperatures and improves light-emitting characteristics and lifetime characteristics.

In Example, a Si-N film of 0.02 micron thick was formed as the intervening layer 14 shown in FIG. 1 by a sputtering technique using a target of sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

The advantages of the intervening layer which have been demonstrated for the Si-N film in Example are also available when  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , or compound oxides thereof,  $\text{Y}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_5$  and the like are used.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-44989

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月26日

H 05 B 33/22

7254-3K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 薄膜EL素子

⑯ 特 願 昭60-185331

⑰ 出 願 昭60(1985)8月22日

⑱ 発 明 者 布 村 恵 史 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 小 山 信 義 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

## 明 細 書

## 1. 発明の名称 薄膜EL素子

## 2. 特許請求の範囲

少なくとも一方が透光性を有する一対の電極間に  $ZnS:Mn$  や  $ZnS:TbF_3$  等の薄膜発光層と該発光層の片側あるいは両側に絶縁体層を挟持してなり、該絶縁体層のうち少なくとも発光層に先立って形成される下部絶縁体層が有機金属の前駆体溶液の塗布、加熱焼成により成膜されたTiを含む高誘電率酸化物薄膜からなる薄膜EL素子において該下部絶縁体層と発光層の間に膜化物や塩化物等の絶縁体の介在層を設けた構造を有することを特徴とする薄膜EL素子。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は発光表示装置や面光源として利用される交流駆動型の薄膜EL素子に係り、特に低電圧

駆動、且つ高信頼な薄膜EL素子に関するものである。

(従来技術)

第2図に代表的な交流駆動の薄膜EL素子の断面構造を示す(エス・アイ・ディ・74ダイジェスト・オブ・テクニカル・ペーパーズ 84頁, BID74 digest of technical papers)。図に示すように前記薄膜EL素子は透明ガラス基板21上にITO膜やネサ膜からなる透明電極22、薄膜下部絶縁体層23、 $ZnS:Mn$  や  $ZnS:TbF_3$  薄膜等の発光層24、更にその上に薄膜上部絶縁体層25、Al薄膜等の背面電極26からなる多層薄膜構造を有している。この素子の両電極間に交流電圧を印加することにより発光が得られる。この発光は2MV/cm程度の高電場により伝導帯に上げられ、且つ高速に加速された発光層内の電子がMn等の発光中心を衝突励起することにより生ずるものである。発光色は発光中心の励起状態と基底状態のエネルギー単位差で決定される例えばMnでは黄緑色でありTbでは緑色の発光が得ら

特開昭62-44989 (2)

れる。また、第2図中の絶縁体層は直流的に発光層に過大な電流が流れ素子が破壊することを防ぐと共に、分極による電場が外部駆動の交流電場に重畳される効果により発光効率の向上、電圧輝度特性の非線型性の増大等の発光特性の改善をもたらし、この絶縁体層の採用により薄膜BL素子が始めて実用的なものとなった。絶縁体層としては従来から $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $BaO$ 、 $TiO_2$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BiTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 等の薄膜が真空蒸着やスパッタ法により形成され使用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

交流駆動型の薄膜BL素子にとって絶縁体層は非常に重要である。BL素子の動作特性上は絶縁体層はコンデンサとして等価回路的に理解される。即ち、両電極間に印加された外部電圧は絶縁体層と発光層の各容量に反比例して各々の層に分割印加される。従って絶縁体層の容量が小さい素子構成の場合は外部電圧が有効に発光層に印加されないために非常に高い外部電圧が必要となる。

(3)

膜に伴う組成ずれがあり再現性にばしくまた高誘電率の結晶相を得るためには600℃程度の非常に高い基板温度が要求される。表示パネルとして必要な大面積基板への成膜にとっては上述した問題は非常に厳しいものであり、十分な生産性を実現することは困難である。更に、 $PbTiO_3$ のスパッタ成膜により基板ガラスの腐食やITO透明電極の黒化等の問題があり薄膜BL素子の絶縁体層として採用しにくいものであった。また、高誘電率であるために比較的厚い膜厚の $PbTiO_3$ 膜を採用したとしてもスパッタ等の成膜法で作成した膜ではピンホール等の微小な欠陥を容れずすることは困難であり、この欠陥部を核として過電圧による素子破壊が生じやすい傾向があった。従って $PbTiO_3$ 等を代表とする高誘電率の薄膜を絶縁体層として採用することはBL素子特性上威力のあるものであるが、工業的に採用することは困難であった。

そこでスパッタ法や蒸着法に代わり、有機金属溶液の塗布、焼成により $PbTiO_3$ 等のTiを含む高

また、交流的に発光層内を流れ発光に寄与する電流は絶縁体層の容量に比例するため、絶縁体層の容量が小さい場合は高輝度発光を得ることができない。従って、絶縁体層の容量を大きくすることはBL素子の低電圧駆動化、高輝度化にとって重要である。絶縁体層の大容量化の実現のために通常使用されている $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Si_3N_4$ 等を用いて薄い膜厚とする方策はBL素子の絶縁破壊が著しく発生するため不適当であり、誘電率の高い材料で絶縁体層を構成することが好ましい。例えばスパッタ法により形成された約200の比誘電率を有する $PbTiO_3$ 薄膜を絶縁体層として採用することにより低電圧駆動BL素子が実現されることが報告されている(アイ・イー・イー・イー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デバイス, IEEE Trans. Electron Devices ED-28, P698(1981), (特開昭56-45595))。しかし、BL素子用として誘電率の高い $PbTiO_3$ 膜をスパッタ法により形成するためには前記の文献で報告されているようにスパッタ成

(4)

誘電率酸化物薄膜を下部絶縁体層として形成したBL素子を検討してきた。より具体的には、例えば $PbTiO_3$ 膜を絶縁体層とするものではテトラブトキシタン： $Ti(OC_4H_9)_4$ と酸化鉛： $PbO$ とをTi/Pb比が1になるように秤取し、アセチルアセトンに溶解反応させた $PbTiO_3$ 形成前駆体溶液を調整し、これをITO透明電極が形成されているガラス基板に浸漬法やスピコート、ローコート、スプレー法等で塗布し500℃程度の温度で加熱焼成する。一回の工程で数100Åから2000Å程度の膜が形成され、必要に応じて複数回これを繰り返して所定の膜厚の $PbTiO_3$ 膜を得ることができる。このようにして作成された $PbTiO_3$ 膜は200程度の誘電率を有している。また溶液からの成膜であり、且つ複数回繰り返して塗布焼成を行なうためにピンホールのない下部絶縁体層として良好な膜を得ることができる。この上に $ZnS:Mn$ を蒸着法等で形成し、更に $Y_2O_3$ や $Ta_2O_5$ 等の上部絶縁体層、背面電極を形成して薄膜BL素子を得る。このようにして作成された薄

(5)

(6)

特開昭62-44989(3)

膜EL素子は低電圧で動作し、また絶縁破壊も生じにくい特長を有しており、また成膜プロセス的にも大面積化、低コスト化に有利なものである。

しかしながら上述の薄膜EL素子の製造に際していくつかの問題が生じた。ひとつは特性改善のための発光層に対する高温の熱処理が行えないことである。通常、高温で熱処理する程、発光輝度や発光開始電圧が改善され500~600℃程度での熱処理がZnS:Mn発光層形成後に実施されている。しかし有機金属溶液から形成した $PbTiO_3$ 等の膜を下部絶縁体層とし発光層を形成してから高温熱処理すると膜が黒化する現象が見られ発光特性もかえって悪くなっていた。従って高温熱処理はできず400℃程度が限度であり熱処理による十分な特性改善が行えなかった。

更に上述のように作成したEL素子の乾燥雰囲気で行なった長期の発光試験においても輝度が徐々に低下して行く劣化が見られ実用上問題となっていた。

本発明は上述の問題を解決し低電圧駆動、高

輝度発光且つ信頼性の高いEL表示装置を提供することを目的としている。

(問題点を解決するための手段)

本発明の薄膜EL素子は有機金属の前駆体溶液を塗布、加熱焼成することによりTIを含む高誘電率酸化物薄膜を下部絶縁体層とした薄膜EL素子において試下部絶縁体層と発光層の間にイオンの拡散を防止するための酸化物薄膜等の介在層が形成されてなることを特徴とするものである。

(作用)

前駆体溶液の塗布焼成により作成された $PbTiO_3$ 等のTIを含む酸化物薄膜を下部絶縁体層とし、その上に直接ZnS:Mn等の発光層を形成した構造のEL素子において熱処理や長期間の稼動に伴う劣化の原因はなんらかのイオン等の拡散反応によると思われる。絶縁体層中の有機金属の熱分解反応でのCやC-H基等の残渣や不純物、あるいは遊離したTIやPb等のイオン、あるいは発光層からのZn等が拡散したものであるそこで本発明では下部絶縁体層と発光層の間に拡散を防止

(7)

するための介在層を形成したものである。介在層としては $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $SrO$ 、 $Si-N$ 等の酸化物や窒化物が好ましい。また、介在層の厚さを厚くすることは高誘電率のTIを含む酸化物薄膜を絶縁体層としたことの利点を損なうものであり、介在層は不必要に厚くするべきではない。使用する材料により異なるが0.01~0.1μ程度が好ましい。このような介在層の挿入により高温の熱処理によっても黒化が見られず発光特性が向上し寿命特性も良好なものになった。

なお、本発明は発光層を成膜した後形成される上部絶縁体層の有無や材料、構成により制限されるものではない。

(実施例)

図1図に本実施例の薄膜EL素子の断面構造を示し、以下に説明する。コーニング7059ガラス基板11上にITOを約0.2ミクロン成膜し透明電極12を形成した。テトラブトキシチタン： $Ti(OC_4H_9)_4$ と酢酸鉛： $Pb(CH_3COO)_2$ とをTi/Pb比が1になるように秤量しバクシンレン中か

(8)

いて130~140℃に加熱し反応させ粉末状の反応生成物： $Pb \cdot TiO_3 \cdot (OC_4H_9)_2$ を得た。これをアセチルアセトンに溶解し $PbTiO_3$ 換算濃度12重量%の $PbTiO_3$ 形成前駆体溶液を調整した。この溶液をローラーコーターにより前記基板に塗布した。ついで500℃に保持されたトンネル炉により加熱焼成した。500℃加熱温度の保持時間は約30分間である。この塗布焼成工程を5回繰り返して厚さ0.6ミクロンの $PbTiO_3$ 膜の下部絶縁体層13を得た。この膜の比誘電率は約200であり導膜としては大きな誘電率が実現されていた。次に介在層14として $Si_3N_4$ の焼結体ターゲットをもちいてスパッタ法により $Si-N$ 膜を0.02ミクロン形成した。その後、Mnを1モル%含んだZnS:Mn薄膜を真空蒸着法により0.3ミクロンの厚さに成膜し発光層15とした後、550℃で2時間Ar中での熱処理を行なった。熱処理による膜の黒化はなく、介在層の有効性を示していた。次に $Y_2O_3$ を0.15ミクロン上部絶縁体層16として形成し、更にAlの蒸着により背面電極を形成し

(9)

-477-

(10)

特開昭62-44989(4)

本実施例の薄膜EL素子を得た。

本実施例の素子は従来の介在層がなく400℃以下で熱処理された試料より40%以上高輝度であった。また、介在層が薄いため発光開始電圧の上昇はなく、かえって高温熱処理の効果により放電V程度低下させることができた。また、寿命試験においても輝度の低下は少なく良好な特性を示した。

以上のような介在層の効果はBi-N膜以外に $Ta_2O_5$ や $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、あるいはこれらの複合酸化物や $Y_2O_3$ 、 $SrO_2$ 等でも同様であった。また発光層として $ZnS:Mn$ 以外に $ZnSe:Mn$ や $ZnS:TbP_3$ 等を使用した場合でも同様に効果があった。なお、本実施例では第1図に示したように2重絶縁型の素子に関して述べたが、上部絶縁層を取りさった片絶縁型構造の素子に関しても同様に有効である。

(発明の効果)

本発明により、有機金属を含む前駆体溶液を塗布、加熱焼成して高輝電率のTiを含む酸化物薄膜

を下部絶縁体層とする薄膜EL素子の発光特性、寿命特性が改善された。これにより低電圧駆動で高信頼な薄膜EL表示装置が実現される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例の薄膜EL素子の断面構造を示したものであり、第2図は一般的従来の薄膜EL素子を示したものである。

11、21…ガラス基板、12、22…透明電極、13…下部絶縁体層（前駆体溶液から形成されたTiを含む酸化物）、23…下部絶縁体層、14…介在層、15、24…発光層、16、25…上部絶縁体層、17、26…背面電極。

図1 図2

(11)

(12)

図 1

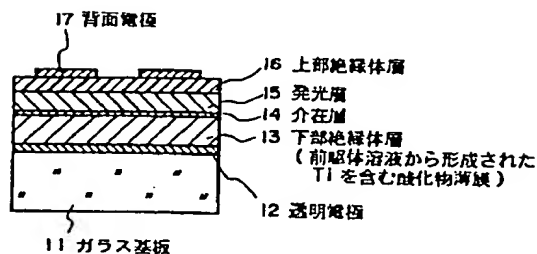


図 2

